

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許公開公報番号

特開2002-193606

(P2002-193606A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002.7.16)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号           | P I                  | キーワード (参考)                           |
|----------------------------|----------------|----------------------|--------------------------------------|
| C 01 B 31/02               | 1 0 1<br>Z A A | C 01 B 31/02         | 1 0 1 F 4 G 0 4 6<br>Z A A 5 G 3 2 1 |
| B 8 2 B 1/00<br>3/00       |                | B 8 2 B 1/00<br>3/00 |                                      |
| H 0 1 B 13/00              | 5 6 5          | H 0 1 B 13/00        | 5 6 5 E                              |
|                            |                | 審査請求 未請求             | 請求項の数 6 O L (全 4 頁)                  |

(21) 出願番号 特願2000-390715(P2000-390715)

(22) 出願日 平成12年12月22日 (2000.12.22)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「炭素系高機能材料技術の研究開発 (海底石油生産支援システム研究開発)」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000094237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 宮本 良之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 雅平

Fターム(参考) 63046 C309

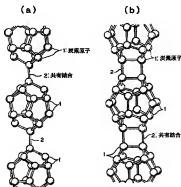
5C321 A413

(54) 【発明の名称】 超伝導材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のフラーレン超伝導体は、その超伝導転移温度が40 K程度と低く、また、液体窒素温度で超伝導を発現する酸化物超伝導体は、その化学的安定性に乏しかったので、比較的高温の転移温度を有し、化学的安定性の高い炭素系フラーレン分子で構成される超伝導材料を提供する。

【解決手段】 フラーレンとしてC<sub>60</sub>よりも電子格子相互作用の強いC<sub>58</sub>フラーレンを採用し、このC<sub>58</sub>フラーレン分子を一次元鎖状に重合するために、価電子帯と伝導帯とのバンドギャップの大きな物質の隙間にC<sub>58</sub>を取り込む。その後、電界印加により、電子または正孔を注入し超伝導体に超転移させる。こうして得られた超伝導材料の化学的安定性は酸化物超伝導物質に勝っており、超伝導転移温度が高く、化学的安定性に優れた超伝導材料を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $C_{10}$  フラーレン分子が一次元鎖状に重合した構造を有することを特徴とする超伝導材料。

【請求項2】  $C_{10}$  フラーレン分子同士の接合部分が  $sp^3$  型結合であることを特徴とする請求項1に記載の超伝導材料。

【請求項3】  $C_{10}$  フラーレン分子同士の接合部以外の部分に  $sp^3$  型結合を含まないことを特徴とする請求項2に記載の超伝導材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の超伝導材料において、電子又は正孔を注入して得られる構造を有することを特徴とする超伝導材料。

【請求項5】  $C_{10}$  フラーレン分子を、価電子帯と伝導帯とのバンドギャップの大きな多孔質材料に取り込んで重合させる工程と、

前記  $C_{10}$  フラーレン分子を取り込んだ多孔質材料を、アセタ又はドナーをドーパした半導体基板上に載せ、電界を印加する工程とを含むことを特徴とする超伝導材料の製造方法。

【請求項6】 前記バンドギャップの大きな多孔質材料に、ゼオライト又はBNナノチューブを用いることを特徴とする請求項5に記載の超伝導材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超伝導材料、特に炭素系フラーレン超伝導材料及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 フラーレンとは、内部に空洞を持ち炭素原子から成るサッカーボール状の分子である。従来の炭素系フラーレン超伝導材料としては、 $C_{60}$  フラーレン分子にアルカリドーピングすることにより、超伝導が発現する材料が知られている。また、高温超伝導材料としては酸化銅超伝導体が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、アルカリドーピングされた  $C_{60}$  フラーレン超伝導体は、その超伝導転移温度が最高で40Kと低く、比較的高温下での実用には向きであった。また、液体窒素温度で超伝導を発現する酸化銅超伝導体は、その化学的安定性に乏しく、微細加工を要する電子回路材料への実用に余り適さない材料であった。一方  $C_{60}$  より小さな炭素系フラーレン分子で構成される超伝導材料は実現していなかった。

【0004】 そこで本発明は、 $C_{10}$  フラーレン分子が一次元鎖状に重合した構造を有する超伝導材料、更に、 $C_{10}$  フラーレン分子同士の接合部分が  $sp^3$  型結合である超伝導材料であり、あるいは、 $C_{10}$  フラーレン分子同士の接合部以外の部分に  $sp^3$  型結合を含まない超伝導材料であり、あるいは、電子あるいは正孔を注入して得られる超伝導材料を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上述の課題を解決するため、本発明は、 $C_{10}$  フラーレン分子が一次元鎖状に重合した構造を有する超伝導材料であることを特徴とする。更に、 $C_{10}$  フラーレン分子同士の接合部分が  $sp^3$  型結合である超伝導材料であり、あるいは、 $C_{10}$  フラーレン分子同士の接合部以外の部分に  $sp^3$  型結合を含まない超伝導材料であり、あるいは、電子あるいは正孔を注入して得られる超伝導材料であることを特徴とする。

【0006】 そのため、本発明によれば、フラーレンとして  $C_{10}$  よりも電子相対相互作用の強い  $C_{10}$  フラーレンを採用し、その  $C_{10}$  フラーレン分子を一次元鎖状に重合させた構造を多孔質材料中に作り、それに電子あるいは正孔を注入することによって、転移温度100K台の超伝導体を実現できる。この  $C_{10}$  フラーレンを多孔質中で重合させた物質の化学的安定性は酸化銅超伝導体と異なり、超伝導転移温度が高く、化学的安定性に優れた超伝導材料を得ることができ。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 次に、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0008】  $C_{10}$  フラーレン分子を一次元鎖状に重合するために、価電子帯と伝導帯とのバンドギャップの大きな物質の隙間に  $C_{10}$  を取り込む。その物質はBNナノチューブかゼオライトが望ましい。ここでBNナノチューブとは、カーボンの替わりに窒素原子（N）で結晶の格子を構成する層状物質がチューブ状になった物質のこと、1997年頃より国内外で作成が可能になった物質である。こうして生成した鎖状の  $C_{10}$  フラーレン分子の重合体に、電界印加によって、電子または正孔を注入し超伝導体に相転移させる。以下その方法を詳細に述べる。

【0009】  $C_{10}$  フラーレン分子は、五員環のみからなる環状の分子である。この分子は、第一原理計算による解析によると活性化エネルギー0.8eV以下で一次元的に重合することが出来る。図1には、2種類の異なる  $C_{10}$  フラーレン分子の一次元鎖の構造が示されている。

(a) では、炭素原子1から成る  $C_{10}$  フラーレン分子は、一本のC-C共有結合2でつながれている。一方 (b) では、炭素原子1から成る  $C_{10}$  フラーレン分子は、二本のC-C共有結合2でつながれている。両方の一次元鎖の構造において、各  $C_{10}$  フラーレン分子の接合部分を見ると、結合長1.5ÅのC-C-C一重結合でつながっており、その結合部位の周辺結合角がダイヤモンドのそれ（約105°）に近づいている。このように、 $C_{10}$  フラーレン分子同士の接合部分が四面体形の  $sp^3$  型結合であり、 $C_{10}$  フラーレン分子同士の接合部以外の部分には  $sp^3$  型結合を含まない構造となっている。

【0010】 このような構造のせいで、図1の一次元鎖構造 (a) においても (b) においても、この材料の価

電子帯頂上と伝導帯下側の波数間隙 ( $\pi$  電子) は、図2 (a)、(b) に示すように、接合部分から離れた  $C_{10}$  フラーレン表面部位にのみ局在化している。なお、図2 (a)、(b) に示す  $\pi$  電子の軌道3の分布は、図1に示す構造 (a)、(b) に対応している。この局在性のため電子や正孔が  $C_{10}$  フラーレン分子から隣の  $C_{10}$  フラーレン分子へホッピングする確率が低くなるため、価電子帯上端と伝導帯下側のエネルギーバンドの分散が小さくなり、高い状態密度を生ずる。従って、これらのバンドのエネルギー単位にフェルミ単位が一致する電子10 あるいは正孔をドーピングすることによりフェルミ単位での状態密度が高い金属状態を作り出すことが出来る。この高い状態密度と  $C_{10}$  フラーレン分子の内部の強い電子格子相互作用の為に、転移温度100 Kオーダーで  $C_{10}$  フラーレン分子の鎖状物質は超伝導を示す。

【0011】DevesとLannooの理論予測 (A. Deves and M. Lannoo, Phys. Rev. B, Vol. 53 (No. 13), p8236 (2000).) によれば  $C_{10}$  の電子格子相互作用は  $C_{60}$  のおよそ3倍である。これは、電子格子相互作用の大きさがフラーレン内に含まれる炭素原子数に反比例するという簡単な物理で説明されている。一方、第一原理計算によるシミュレーションによればドーパ量は  $C_{10}$  フラーレン分子1個あたり10 電子や正孔が1個以下としくなくてはならないので、フェルミ単位付近の達成可能な状態密度は  $C_{60}$  の場合の約半分になる。BCSの超伝導理論によれば超伝導転移温度は、電子格子相互作用とフェルミ単位での状態密度の積のexponentialに比例するので、 $C_{60}$  の超伝導転移温度40 Kの  $e^{3/2}$  倍、つまりおよそ4、5倍になるので、180 Kと高温超伝導物質並みの転移温度が期待される。

【0012】図3は、そのような考察に基づいた電気抵抗の温度による変化のシミュレーション結果を示す。抵抗値は絶対値ではなく、室温の抵抗値を1として正規化している。第一原理計算により、 $C_{10}$  フラーレン分子が3次元的に重合した場合には、各々の  $C_{10}$  フラーレン分子が大きく緩和して閉じていた籠のような構造から開いた構造へと相転移を起こすことが分かっている。このような相転移は電子格子相互作用を下げる働きをしますので3次元的な重合は避けなくてはならない。

【0013】このような鎖状物質は以下の手順で作成することが出来る。先に懸念した3次元的重合を避けることが出来る。まず、ガス状の  $C_{10}$  フラーレン分子をPrinzsch等の手法で作成する。(参考文献: Prinzsch et al. Nature (London), Vol. 407 (2000) p60.) 次に、この  $C_{10}$  フラーレン分子を例えばゼオライトあるいはB/Nナノチューブのような、価電子帯と伝導帯とのバンドギャップの大きな多孔質材料に毛細管現象を利用して取り込む。そこで、適温程度の温度で重合反応が自発的に進行し、図4に示すように、多孔質物質4の中で鎖状の  $C_{10}$  フラーレン分子の重合体5が生成する。

【0014】このような多孔質材料中に生成した  $C_{10}$  フラーレン分子の鎖状物質に電子あるいは正孔を注入する為に、電界印加の技術を利用する。多孔質内にもともとあった隙間に  $C_{10}$  フラーレン分子の鎖が出来たことで、新たな分子の入り込む余地がなくなるので、 $C_{10}$  フラーレン分子の鎖は化学的に安定である。サンプル内になる、例えば高濃度におよぶ炭素 (アクセプタ) でドーパしたシリコン基板の上に載せ電界を印加する。サンプル側をプラスにすれば電子を、マイナスにすれば正孔のドーピングを実行できる。また、ドナーをドーパしたシリコン基板を用いることもできる。ただし、電界の大きさを調節することによりドーパ量をコントロールしなくてはならない。

【0015】第一原理計算による安定性の検討により、ドーパ量は  $C_{10}$  フラーレン分子1個あたり1電子 (または1正孔) 未満に抑えると超伝導転移温度が最高になるが、それをこえると超伝導が発現しないことが分かっている。このために、 $C_{10}$  フラーレン分子よりなる鎖状物質にかかるシリコン基板との有効電位差は0.5 eV以下に制御される必要があることが、第一原理計算による電子構造から示されている。

【0016】【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、フラーレンとして  $C_{60}$  よりも電子格子相互作用の強い  $C_{10}$  フラーレンを採用し、その  $C_{10}$  フラーレン分子を一次元鎖状に重合させた構造を多孔質材料中に作り、それに電子あるいは正孔を注入することによって、転移温度100 K台の超伝導体を実現できる。この  $C_{10}$  フラーレンを多孔質中で重合させた物質の化学的安定性は酸化剤超伝導物質に勝っており、超伝導転移温度が高く、化学的安定性に優れた超伝導材料を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、一本の  $C-C$  共有結合で鎖状に重合した  $C_{10}$  フラーレン分子を示し、(b)は、二本の  $C-C$  共有結合で鎖状に重合した  $C_{10}$  フラーレン分子を示す図である。

【図2】(a)、(b)は、 $C_{10}$  フラーレン分子上に局在化した  $\pi$  電子の軌道の分布を、図1の構造 (a) と (b) に対応して示す図である。

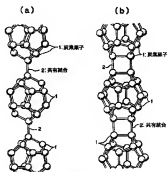
【図3】 $C_{10}$  一次元鎖の電気抵抗値の温度による変化を示す図である。

【図4】多孔質材料中で重合反応により生成した  $C_{10}$  フラーレン分子の鎖を示す図である。

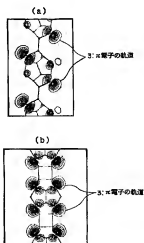
【符号の説明】

- 1 炭素原子
- 2  $C-C$  共有結合
- 3  $\pi$  電子の軌道
- 4 多孔質物質
- 5 鎖状の  $C_{10}$  フラーレン分子の重合体

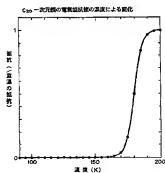
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

